

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



JA 0040760

APR 1978

37505A/21

A41 E13

TEIJ 28.09.76

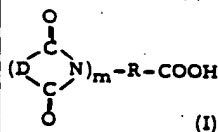
TEIJIN KK

\*J5 3040-760

28.09.76-JA-115365 (13.04.78) C07d-2C, 4S

Unsatd. imido-ester(s) used to mfr. polyesterimide resins - prepd. by reacting unsatd. imido-carboxylic acid with poly:ol

New process for producing unsatd. imidoesters comprises (1) reacting  $\geq 1$  species (cpd. A) of unsatd. imidocarboxylic acids of formula (I) and/or their esters with  $\geq 1$  species of polyols (B), or alternatively (2) reacting cpd. (A) and polyols (B) with  $\geq 1$  species of polycarboxylic acids and/or their ester-forming derivs. (C) (where R = (m+1)-valent organic residue; D = divalent organic residue contg. ethylene type C-C double bond; m is  $\geq 1$ ).



The unsatd. imidoesters are solidified by radical reaction of Michael addn. to polyamines to yield heat-resisting polyester imide resins, which are used as mouldings, enamel varnish, films, impregnant varnish or adhesives.

In (I), D includes  -CH=CH-, CH<sub>2</sub>=C-CH<sub>2</sub>-

CH<sub>2</sub>-C=CH- and -CCl=CCl-, and R can be explained by the

A(1-B3, 1-C1) E(b-D3, b-D13, 7-D2, 7-D3).

356

corresp. aminocarboxylic acids of formula NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO-OH (where p = 1-20), or aminocarboxylic acids such as hexahydro-p-aminobenzoic acid, 4-aminomethyl-cyclohexanecarboxylic acid, etc. (B) includes aliphatic or alicyclic polyols, e.g. ethylene glycol, tetramethylene glycol, cyclohexanedimethylol, etc., or aromatic or heterocyclic polyols, e.g., hydroquinone, tri(β-hydroxyethyl)isocyanurate, etc. (C) includes terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, etc. The reaction is carried out at 150-300°C under usual or decreased pressure in fusing state or in an inert solvent, e.g., PhMe, Ph(Me)<sub>2</sub>, PhCl, Ph(Cl)<sub>2</sub>, PhNO<sub>2</sub>, cresol, in the presence of Li, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B or their cpds. (5pp52)



⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—40760

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 07 D 209/48

識別記号

⑥日本分類  
16 E 33

庁内整理番号  
7009—44

③公開 昭和53年(1978)4月13日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④不飽和イミドエステル類の製造法

②特 願 昭51—115365  
②出 願 昭51(1976)9月28日  
⑦発 明 者 稲田博夫  
日野市旭ヶ丘2—33—14  
同 岩田薫

日野市多摩平3—18—4  
⑦発 明 者 吉田二司  
日野市多摩平3—5—18  
⑦出 願 人 帝人株式会社  
大阪市東区南本町1丁目11番地  
⑧代 理 人 弁理士 前田純博

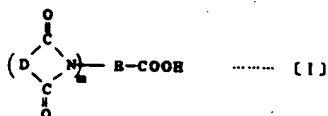
明 細 書

1. 発明の名称

不飽和イミドエステル類の製造法

2. 特許請求の範囲

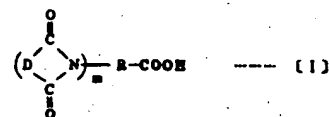
1. 一般式〔1〕



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン置換基—炭素二重結合を含む〕  
個の有機基、mは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少なくとも1種の化合物(A)と、少なくとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

2. 一般式〔1〕



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン置換基—炭素二重結合を含む〕  
個の有機基、mは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少なくとも1種の化合物(A)と、少なくとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性熱硬化樹脂の原料として有用な不飽和イミドエステル類の製造法に関する。従来、不飽和基を有し、ラジカル硬化しうる樹脂としては、例えば不飽和ポリエステル、ジアリールフタレート樹脂及びマレイミド系樹脂等が知られている。特にマレイミド系樹脂は一般

ビスマレイミド化合物をラジカル的に硬化させることにより得られ、耐熱性に優れた樹脂として電気、電子、機械その他の部品等の分野に成製品、化粧板、積層板、エナメルワニス、含浸ワニス等の形態でひろく使用されている。更に上記ビスマレイミド化合物は、これが単にラジカル的に硬化可能であるのみならずポリアミン類とのマイケル付加反応により架橋硬化することも可能であり、応用範囲の広い化合物である。かかるビスマレイミド化合物のうち特に主鎖にエステル結合を有するいわゆるイミドエステル化合物は上記硬化処理により可塑性の良好な耐熱性樹脂を与える原料として特に有用である。

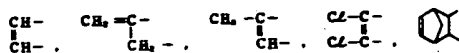
本発明者は、この種を末端にマレイミド基の如き不飽和イミド基を有するエステル類の改良された製造法を提供すべく鋭意研究の結果本発明に到達したものである。



即ち本発明は、

1. 一般式〔1〕

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少くとも1種の化合物(A)と少くとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法〔以下発明田ともいう〕である。

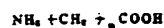
本発明田及びはにおいて(A)成分と用いられる化合物は一般式〔1〕で表わされる不飽和イミドカルボン酸そのエステルである。一般式〔1〕におけるDとしては、例えば



及び  等があげられ、特に  が

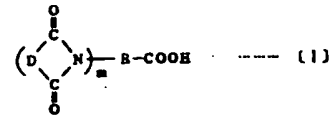
好ましい。

一般式〔1〕におけるBとしては、これを便宜上対応するアミノカルボン酸の形で示すと



〔但し、pは1-20の整数〕

で示されるp-アミノカルボン酸、更にはヘキサヒドロ-p-アミノ安息香酸、4-アミノ



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含む2個の有機基、mは1以上の整数を示す。〕

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエステルの少くとも1種の化合物(A)と少くとも1種のポリオール(B)とを反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエステル類の製造法〔以下発明田ともいう〕、及び

2. 一般式〔1〕



〔但し、式中Rは(m+1)個の有機基、Dはエチレン型炭素-炭素二重結合を含む1個の有機基、mは1以上の整数を示す。〕

ナフクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族あるいは脂環族のアミノカルボン酸；例えばm-アミノ安息香酸、3,5-ジアミノ安息香酸、4-アミノ-4-カルボキシベンゾフェノン等の芳香族アミノカルボン酸等があげられる。

本発明に用いられる(A)成分としては、一般式〔1〕で示されるイミドカルボン酸の如きそのエステルが好ましく使用される。該エステルとは炭素数1-4のアルキルエステル、あるいは不活性有機基で置換されていてもよい炭素数6-15のアリールエステルである。例えばメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、n-プロピルエステル、sec-ブチルエステル、イソブチルエステル等のアルキルエステル；例えばフェニルエステル、トリールエステル、ナフチルエステル、キシリルエステル、クロルフェニルエステル、メトキシフェニルエステル等アリールエステル等があげられる。

(A)成分として、これらのイミドカルボン酸及びそのエステルのうち、アリールエステルが

その反応性も高く、次に述べる組成成分あるいは組成成分との反応に際し副反応等を供さないので好ましい。殊にフェニルエステルが好ましく用いられる。

本発明において組成成分として用いられるポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ネオペンタレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、シクロヘキサングリメタール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメタロールプロペン、ペンタエリスリトール等の脂肪族あるいは環状族のポリオール；例えばエービス（4-ヒドロキシフェニル）プロペン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサノール、ヘイドロキノン等の芳香族ポリオール；例えばトリス（4-ヒドロキシエチル）イソシアレート等の複素環含有ポリオール等を挙げることができる。

ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、ブタンテトラカルボン酸ジ無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸ジ無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、トリメリフト酸無水物等の酸無水物を挙げることができる。尚、これらポリカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体は単なる例示にすぎず、例えば分子中にイミド結合、ヒダントイン結合、オキサジアゾール結合、ペンツイミダゾール結合、ペンツオキサゾール結合、トリアゾール結合等を有するポリカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体も同様に使用することができる。

本発明の方法に従う反応の触媒は大別すると次の如くになる。

- ① ①組成成分及び②組成成分、或いは①、②及び③の三成分を同時に触媒反応せしめる〔本発明Ⅲ〕或いは本発明Ⅳ〕。
- ② ②組成成分と③組成成分とを予め反応せしめ、次いで①組成成分を添加し反応せしめる〔本発明Ⅱ〕。

これらのポリオールはほんの例示であり、他にも例えば5-ジメチル-1,3-ビスヒドロキシエチルヒダントインの如き分子中にヒダントイン結合を有するものやその他イミド結合、オキサジアゾール結合、ペンツイミダゾール結合、ペンツオキサゾール結合、トリアゾール結合等を分子中に有するポリオールも同様に使用することができる。

本発明において組成成分として用いられるポリカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、トリメリフト酸、シクロヘキサングリメタール、セバチン酸、テジピン酸等を挙げられる。本発明では、ポリカルボン酸のエステル形成性誘導体も好ましく用いられる。かかる誘導体としては酸ハライド、アルキル或いはアリールエステル、或いは例えばジメリフト酸ジ無水物、

これらの反応は通常150〜300℃で、常圧あるいは減圧下いずれかの成分の融点あるいは不活性溶媒、例えばトルエン、キシレン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ニトロベンゼン、クレゾール等の存在下に行なわれる。

反応に際しては、触媒が好ましく用いられ、例えばLi, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B或いはこれらの化合物が用いられる。

本発明において、①組成成分としてイミドカルボン酸を用い、②組成成分にての反応性が例えばアリールエステルに比べて劣ると劣る。しかし、その際にはジフェニルカーボネートと②組成成分であるアリールカーボネートをカルボン酸に対して①組成成分はそれ以上併用すると反応が促進されるので好ましい。

本発明により得られる不飽和イミドエステルは前述の如くラジカル的に或いはポリアミンとのマイケル付加あるいはその他の手段により硬化せしめることにより耐熱性に優れたポリエ

スタルイミド系樹脂に転化できる。この樹脂は成製品、エナメルワニス、フィルム、塗膜ワニス、接着剤等の有用な用途に広く用いることができる。

以下に実施例をあげる。なお例中の「部」はすべて「重量部」である。

#### 実施例 1

ジメチルテラフタレート 17.6 部、エチレングリコール 6.2 部、トリス(ノ-ヒドロキシエタール)イソシアレート 6.9 部、チタニウムテトラブトキシド 0.07 部を攪拌機付反応器に仕込み、150~160℃で加熱し、反応によつて生成するメタノールを系外に除去せしめつつ反応せしめた。ほぼ理論量のメタノールが蒸出してから反応物を攪拌機付反応器に移し、250℃で常圧下30分、次いで15分後に絶対圧約0.5mmHgとなる様にし、更に3分間反応せしめた。次にp-マレイミド安息香酸フェニル 6.9 部を添加し反

フェニルメタン 2.4 部を添加し、250℃で15分加熱すると転化し、耐熱性の優れた樹脂を与えることがわかつた。

#### 実施例 2

攪拌機付反応器にイソフタル酸ジフェニル 2.0 部、p-マレイミド安息香酸フェニル 11.7 部、エチレングリコール 6.2 部、ベンタエリスリトール 12.6 部、チタニウムテトラブトキシド 0.07 部を仕込み、250℃で常圧下30分、次いで系内を徐々に減圧とし、15分後に約0.5mmHgの絶対圧として更に15分反応せしめ、軟化点100~110℃の透明のイミドエステルを得た。この反応生成物10部に対し1.2部の4-ジアニソジフェニルエタールを添加し、200℃で1時間加熱したところ耐熱性の優れた樹脂が得られた。

#### 実施例 4

p-マレイミド安息香酸 6.5 部、トリス

反応物を250℃で下げ、常圧下15分、次いで系内を10分後に絶対圧約0.5mmHgとなる様に徐々に減圧し、更に3分間反応せしめた。得られたイミドエステル化合物は軟化点95~100℃であり透明であつた。該イミドエステル化合物10部に対し4-ジアニソジフェニルメタン1.0部を混合し、200℃で1時間加熱したところ反応物は転化し耐熱性の優れた樹脂が得られた。

#### 実施例 3

p-マレイミド安息香酸フェニル 6.9 部、5-ジメチル-1,3-ビス(ノ-ヒドロキシエタール)ヒダントイン 2.1 部、酢酸亜鉛 0.01 部を攪拌機付反応器に仕込み、250℃で常圧下30分、次いで15分後に絶対圧約0.5mmHgとなる様に徐々に減圧し、更に3分間反応せしめた。得られたイミドエステル化合物は軟化点90~95℃で透明であつた。このイミドエステル化合物10部に対し4-ジアニソジ

ドロキシエタールイソシアレート 2.6 部、ジフェニルカーボネート 7.0 部、チタニウムテトラブトキシド 0.07 部、及びm-クレゾール 10.0 部を攪拌機付反応器に仕込み、m-クレゾールの温度下4時間反応せしめた。次に反応物を実施例2と同様の反応器に移しm-クレゾールを蒸出した後、実施例2と同様に反応せしめたところ軟化点95~105℃の透明のイミドエステル化合物が得られた。

#### 実施例 5

ジメチルテラフタレート 18.4 部、エチレングリコール 6.2 部、ネオペンタレングリコール 10.4 部、酢酸カルシウム 0.02 部を攪拌機付反応器に仕込み、150~230℃で加熱しほぼ理論量のメタノールが蒸出するまで反応せしめた。次に反応物を攪拌機付反応器に移し、m-(1,6-エンドメタレン-1,2,3,6-テトラヒドロフタルイミド)安息香酸フェニル 7.3 部を添加し250℃で常圧下30分、次に系内を